

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-101509

(43)Date of publication of application : 16.04.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 06-261054

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1994

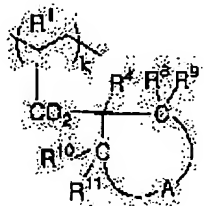
(72)Inventor : MATSUNO SHUGO
ABE NOBUNORI
WADA YASUMASA

(54) RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resist compsn. excellent in resist characteristics by incorporating a specified polymer and a radiation sensitive component which produces an acid when irradiated with activated radiation.

CONSTITUTION: A polymer having constituent units represented by formulae I-III and a radiation sensitive component which produces an acid when irradiated with activated radiation are incorporated. In formulae I-III, each of R¹-R³ is H, 1-4C substitutable alkyl, etc., R⁴ is straight chain, branched or cyclic 1-8C substitutable alkyl or substitutable alkenyl, each of R⁵ and R⁶ is H, halogen, etc., R⁷ is straight chain, branched or cyclic 1-8C substitutable alkyl or straight chain, branched or cyclic 1-8C substitutable alkenyl, each of R⁸-R¹¹ is H, halogen, etc., at least one of R⁸-R¹¹ is H, A is a single bond or a divalent substitutable org. group, (k), (m) and (n) show the ratio among the units represented by formulae I-III, k+m+n=1, 0<k≤1, 0≤m<1 and 0≤n<1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3072316

[Date of registration] 02.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

02.06.2003

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-101509

(43) 公開日 平成8年(1996)4月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
7/004	5 0 1			
	5 0 3			
H 0 1 L 21/027				
			H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
			審査請求 未請求	請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-261054

(22) 出願日 平成6年(1994)9月30日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 松野 修吾

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 阿部 信紀

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 和田 泰昌

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】

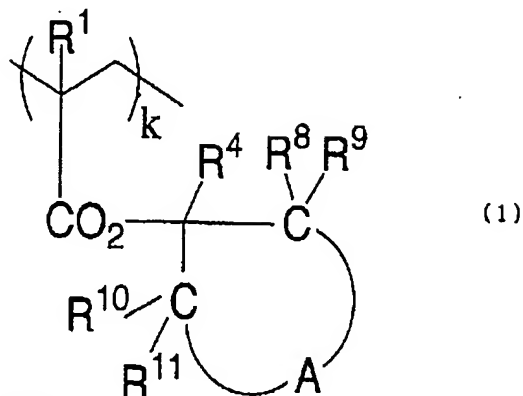
【目的】 新規な感放射線性レジスト組成物を提供する。

【構成】 (置換可) アクリル酸の1-アルキルシクロアルキルエステル単位のほかに、他の(置換可) アクリル酸エステル単位や置換可スチレン単位を有する重合体と活性化放射線の照射により酸を発生する放射線感応性成分を含むことを特徴とするレジスト組成物。

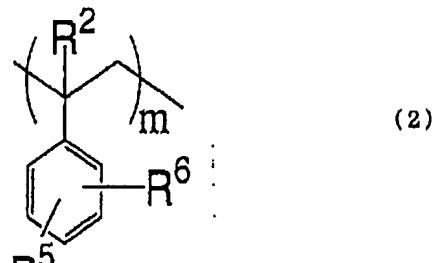
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)、(2)および(3)

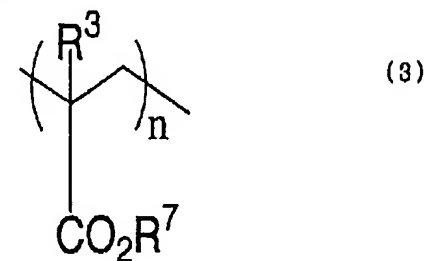
【化1】



【化2】



【化3】



(式(1)~(3)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~4の置換可アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基であり、 R^4 は直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アルキル基、置換可アルケニル基であり、 R^5 と R^6 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アルキル基、直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アルコキシ基、炭素数6~12の置換可アリール基、炭素数7~14の置換可アラール基であり、 R^7 は直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アルキル基、直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アルケニル基である。 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~4の置換可アルキル基であり、少なくとも一つは水素原子である。Aは単結合または二価の置換可有機基である。式(1)、(2)、(3)で表される単位の比率はそれぞれk、m、nで表され、 $k+m+n=1$ であり、 $0 < k \leq 1$ 、 $0 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n < 1$

である。)で表される構成単位を有する重合体と活性化放射線の照射により酸を発生する放射線感応性成分を含むことを特徴とするレジスト組成物。

【請求項2】 更に低分子フェノール誘導体を含有する請求項1記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感放射線組成物に関し、さらに詳しくは、エキシマレーザーなどの遠紫外線、X線、電子線などの荷電粒子線といった放射線を用いる半導体素子の超微細加工に有用なレジストとして好適な感放射線性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子を製造する場合、シリコンウエハ表面にレジストを塗布して感光膜をつくり、光を照射して潜像を形成し、ついでそれを現像してネガまたはポジの画像を形成するリソグラフィ技術に依って画像を得ている。ところで、IC、LSI、さらにVLSIへと半導体の高集積化、高密度化、小型化に伴って、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら近紫外線、可視光線を用いる従来のリソグラフィでは精度よく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細パターンを形成することはきわめて困難であり、歩留りの低下も著しい。このため、波長 $350 \sim 450 \text{ nm}$ の近紫外線光を利用する従来のフォトリソグラフィに替えて、露光の解像度を高めるために、波長の短い遠紫外線(短波長紫外線)、クリプトンフッ素レーザー(KrFエキシマレーザー光; 波長 248 nm)や電子線などを用いるリソグラフィ技術が研究されている。従来の近紫外線光を利用するリソグラフィには、基材高分子としてノボラック樹脂が使用されているが、該樹脂は波長 $350 \sim 450 \text{ nm}$ の紫外線光に対する透過率は良好なものの、それより短波長の遠紫外線やKrFエキシマレーザー光に対しては透過率が極端に悪化するため、基材高分子として該樹脂を使用した場合には、十分な感度が得られない、パターン形状が悪いといった問題点が知られている。透過率の悪さを改良する目的で、基材高分子としてポリビニルフェノール誘導体を用いる化学増幅系レジストが検討されている(特公平2-27660号公報)が、それでもパターン形状が要求を満足させるには至っていない。また、最近の例として、より透過率を向上させることを目的とした水素添加ポリビニルフェノール誘導体を基材高分子として用いる方法(特開平5-249673号公報など)が知られている。この改良によりパターン形状はだいぶ改善されたものの、より高度化しているレジストの要求特性、とくに解像性に対しては、更なる改善が求められている。

【0003】

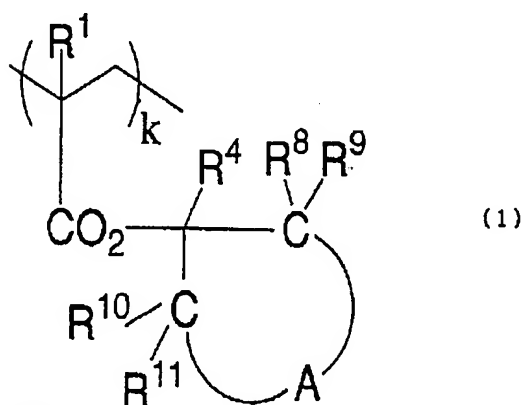
【発明が解決しようとする課題】かかる従来技術のもとで、発明者らは、前記の問題を解決すべく鋭意研究した

結果、(置換可)アクリル酸の1-アルキルシクロアルキルエステル単位のほかに、他の(置換可)アクリル酸エステル単位や置換可スチレン単位を有する樹脂を用いるとレジスト特性に優れたレジスト組成物が得られることを見だし、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

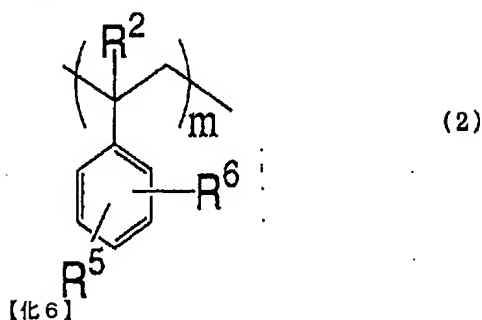
【0004】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、一般式(1)、(2)および(3)

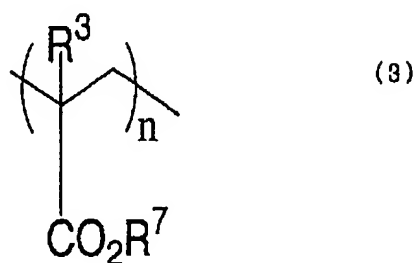
【化4】



【化5】



【化6】



(式(1)~(3)中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~4の置換可アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基であり、 R^4 は直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アルキル基、置換可アルケニル基であり、 R^5 と R^6 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アルキル基、直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アルコキシ基、炭素数6~12の置換可アリール基、炭素数7~14の置換可アラール基であり、 R^7 は直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アル

キル基、直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アルケニル基である。 $R^8 \sim R^{11}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~4の置換可アルキル基であり、少なくとも一つは水素原子である。Aは単結合または二価の置換可有機基である。式(1)、(2)、(3)で表される単位の比率はそれぞれk、m、nで表され、 $k+m+n=1$ であり、 $0 < k \leq 1$ 、 $0 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n < 1$ である。)で表される構成単位を有する重合体と活性が放射線の照射により酸を発生する放射線感応性成分を含むことを特徴とするレジスト組成物が提供される。

【0005】以下、本発明について詳述する。本発明で用いられる樹脂は、前記式(1)~(3)で表される構成単位を有する重合体である。この重合体が共重合体である場合、ブロック共重合体であってもランダム共重合体であってもよい。この重合体の重合平均分子量は、下限が通常1,000、好ましくは2,000であり、上限は通常100,000、好ましくは20,000である。分子量が低いとレジスト膜の機械的強度が弱くなり、逆に分子量が高いと粘度が高くなり均一なレジスト膜が得難くなる傾向がある。式(1)~(3)において $R^1 \sim R^3$ の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基などの炭素数1~4のアルキル基やこれらのアルキル基のひとつ以上の水素原子がハロゲン原子、アルコキシ基等で置換された置換体；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；シアノ基；ニトロ基が挙げられる。式(1)の R^4 は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、1-エチルブチル基、4-メチルペンチル基、ヘプチル基、1-メチルペンチル基、4-メチルヘキシル基、3,3-ジメチルペンチル基、オクチル基、1-エチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、2-メチルシクロペンチル基、5-メトキシペンチル基、3,3-ジクロロシクロオクチル基などの直鎖、分岐または環状の炭素数1~8のアルキル基やこれらのアルキル基のひとつ以上の水素原子がハロゲン原子やアルコキシ基などで置換された置換体；ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-1-イル基、1-ブテン-2-イル基、2-ブテン-2-イル基、1-ペンテン-2-イル基、2-ヘキセン-2-イル基、3-ヘプテン-3-イル基、1-オクテン-6-イル基などの直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アルケニル基が挙げられる。

【0006】式(2)の R^5 と R^6 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、前記のような直鎖、分岐または環状の

炭素数1~8の置換可アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、イソペントキシ基、ヘキシルオキシ基、1-エトキシブトキシ基、4-メチルペントキシ基、ヘプトキシ基、1-メチルペントキシ基、4-メチルヘキシル基、3, 3-ジメチルペントキシ基、オクトキシ基、1-エチルヘキシル基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプトキシ基、シクロオクトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、クロロメトキシ基、2-クロロエトキシ基、2-メチルシクロペントキシ基、5-メトキシペントキシ基、3, 3-ジクロロシクロオクトキシ基などの直鎖、分岐または環状の炭素数1~8のアルコキシ基やこれらのアルコキシ基のひとつ以上の水素原子がハロゲン原子やアルコキシ基などで置換された炭素数1~8の置換可アルコキシ基のほか、フェニル基、4-メチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、4-メトキシフェニル基、ナフチル基などの炭素数6~12の置換可アリール基；ベンジル基、フェネチル基、4-メチルベンジル基、3-クロロフェネチル基、2-メチルナフチル基などの炭素数7~14の置換可アラキル基などが挙げられる。中でも水酸基などは基板に対する密着性が向上するため好ましい例である。式(3)の R^7 は前記のような直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アルキル基や前記のような直鎖、分岐または環状の炭素数1~8の置換可アルケニル基である。式(1) $R^8 \sim R^{11}$ は、水素原子、ハロゲン原子、前記のような炭素数1~4の置換可アルキル基であるが、このうち少なくとも一つは水素原子である。水素原子が一つ以上ないと、酸不安定性基として機能しなくなり、水素原子が多いほど酸により切断され易くなるので好ましい。式(1)のAは単結合または二価の置換可有機基である。ここでいう二価の置換可有機基の具体例としては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$ のような $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ で表されるアルキレンやこれらの水素原子の一部または全部がハロゲン原子、シアノ基、水酸基、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数2~5のアルケニル基で置換された $-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})\text{H}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{OCH}_3)\text{H}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2-$ などの置換可アルキレン； $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCl}-$ など置換可アルケニレンなどの二価の置換可有機基である。このような有機基の炭素数は、置換基として結合するシアノ基、アルキル基、アルケニル基由来の炭素以外の炭素数で通常1~5、好ましくは3または4である。

【0007】式(1)、(2)、(3)で表される構成

単位の樹脂中での割合は k 、 m 、 n で表され、 $k+m+n=1$ 、 $0 < k \leq 1$ 、 $0 \leq m < 1$ 、 $0 \leq n < 1$ である。すなわち式(1)で表される構成単位のみで重合体であってもよいが、式(1)で表される構成単位を含まない重合体では本発明の目的を達成しない。従って、式(1)で表される構成単位の割合 k は通常 $0 < k \leq 1$ 、好ましくは $0.2 \leq k \leq 1$ 、より好ましくは $0.4 \leq k \leq 1$ である。

【0008】本発明で樹脂成分として用いられる前記式(1)~(3)で表される構成単位を有する重合体は、常法に従って合成される。例えば、各式で表される構成単位を与える単量体を所望の割合で混合して重合する方法、式(1)または式(2)式(2)の構成単位を与える単量体とアクリレート類とを重合したのち、式(1)の R^4 や式(3)の R^7 を導入する方法などがある。また、得られた重合体を部分水素添加したものも本発明で用いることができる。前記式(1)の構成単位を与える単量体の具体例としては、1-メチルシクロペンチルアクリレート、1-メチルシクロヘキシルアクリレート、1-エチルシクロペンチルアクリレート、1-エチルシクロヘキシルアクリレート、1-メチルシクロヘプチルアクリレート、1-プロピルシクロヘプチルアクリレート、1-メチルシクロオクチルアクリレート、1-メチルシクロペンチルメタクリレート、1-メチルシクロヘキシルメタクリレート、1-エチルシクロペンチルメタクリレート、1-エチルシクロヘキシルメタクリレート、1-メチルシクロヘプチルメタクリレート、1-プロピルシクロヘプチルメタクリレート、1-メチルシクロオクチルメタクリレートなどの置換可アクリル酸の1-アルキルシクロアルキルエステル化合物が挙げられる。前記式(2)の構成単位を与える単量体の具体例としては、スチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-カルボキシスチレン、3-カルボキシスチレン、2-カルボキシスチレン、4-ニトロスチレン、3-ニトロスチレン、2-ニトロスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレン、4-クロロスチレン、4-(クロロメチル)スチレン、4-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、2-メトキシスチレン、4-*t*-ブトキシスチレン、3-*t*-ブトキシスチレン、2-*t*-ブトキシスチレンなどの置換可スチレン化合物や同様の α -メチルスチレン誘導体が挙げられる。

【0009】前記式(3)の構成単位を与えるモノマー成分の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-アミルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アダマンチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレ

ト、イソプロピル メタクリレート、*t*-ブチル メタクリレート、*t*-アミルメタクリレート、シクロヘキシル メタクリレート、アダマンチル メタクリレートなどの置換可アクリル酸エステル類が例示される。

【0010】本発明で用いる樹脂の具体例としては、ポリ(1-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート)、ポリ(1-メチルシクロペンチル(メタ)アクリレート)、1-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート/スチレンコポリマー、1-メチルシクロペンチル(メタ)アクリレート/4-ヒドロキシスチレンコポリマー、1-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート/メチル メタクリレートコポリマー、1-メチルシクロヘキシル メタクリレート/アダマンチル メタクリレートコポリマー、1-メチルシクロヘキシル メタクリレート/4-ヒドロキシスチレン/アダマンチル メタクリレートコポリマー、1-エチルシクロペンチル(メタ)アクリレート/4-ヒドロキシスチレンコポリマー、1-ブチルシクロペンチル(メタ)アクリレート/4-ヒドロキシスチレンコポリマー、1-メチルシクロペンチル(メタ)アクリレート/4-ヒドロキシスチレン/エチル メタクリレートコポリマー、1-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート/4-ヒドロキシスチレンコポリマー/ビニル(メタ)アクリレートコポリマー、1-エチルシクロヘプチル(メタ)アクリレート/2-メチル-4-ヒドロキシスチレン/*t*-ブチル(メタ)アクリレートコポリマーなどが例示される。

【0011】本発明において用いられる酸発生剤(以下、PAGという)は、活性化放射線に露光されるとブレステッド酸またはルイス酸を発生する物質であれば特に制限はなく、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α , α ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物など公知のものをを用いることができる。オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフレートなどのヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムトリフレートなどのスルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキソニウム塩などが挙げられる。

【0012】ハロゲン化有機化合物としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリアゾール化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、その他ハロゲン含有ヘテロ環状化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、スルフェニルハラ

イド化合物などが挙げられ、具体的には、トリス(2, 3-ジブromoプロピル)ホスフェート、トリス(2, 3-ジブromo-3-クロロプロピル)ホスフェート、テトラブromoクロロブタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブromoベンゼン、ヘキサブromoシクロドデカン、ヘキサブromoフェニル、アリルトリブromoフェニルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブromoビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールAのビス(クロロエチル)エーテル、テトラブromoビスフェノールAのビス(ブromoエチル)エーテル、ビスフェノールAのビス(2, 3-ジクロロプロピル)エーテル、ビスフェノールAのビス(2, 3-ジブromoプロピル)エーテル、テトラクロロビスフェノールAのビス(2, 3-ジクロロプロピル)エーテル、テトラブromoビスフェノールAのビス(2, 3-ジブromoプロピル)エーテル、テトラクロロビスフェノールS、テトラブromoビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールSのビス(クロロエチル)エーテル、テトラブromoビスフェノールSのビス(ブromoエチル)エーテル、ビスフェノールSのビス(2, 3-ジクロロプロピル)エーテル、ビスフェノールSのビス(2, 3-ジブromoプロピル)エーテル、トリス(2, 3-ジブromoプロピル)イソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジブromoフェニル)プロパンなどのハロゲン系難燃剤やジクロロジフェニルトリクロロエタン、ペンタクロロフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェニル 4-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェニル 3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸、4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2-トリクロロエタノール、2, 4, 4', 5-テトラクロロジフェニルスルフィド、2, 4, 4', 5-テトラクロロジフェニルスルホンなどの有機クロロ系農薬などが例示される。

【0013】キノンジアジド化合物の具体例としては、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 1-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸エステルのようなキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステルや1, 2-ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-1-ジアジド-6-スルホン酸クロライド、1, 2-ベンゾキノン-1-ジアジド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド誘導体

のスルホン酸クロライドなどが挙げられる。

【0014】 α 、 α ビス（スルホニル）ジアゾメタン系化合物としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α 、 α ビス（スルホニル）ジアゾメタンなどが挙げられる。 α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタン系化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタンなどが挙げられる。スルホン化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するスルホン化合物（例えばジフェニルスルホン、ジニトリルスルホン、4, 4'-ジメチルスルホン等）、ジスルホン化合物（ジフェニルスルホン、ジ（フェニルスルホン）メタン等）などが挙げられる。

【0015】有機酸エステルとしては、カルボン酸エステル、ハイドロキノンモノトシレートなどのスルホン酸エステル、ホスホン酸エステルなどが挙げられ、有機酸アミドとしては、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、ホスホン酸アミドなどが挙げられ、有機酸イミドとしては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミド、ホスホン酸イミドなどが挙げられる。

【0016】これらのPAGは、単独で使用しても2種類以上を混合して用いてもよい。これらのPAGの配合量は、本発明で用いる樹脂100重量部に対して下限は通常0.01重量部、好ましくは0.2重量部であり、上限は通常50重量部、好ましくは30重量部である。0.01重量部未満ではパターン形成が不可能となり、50重量部を超えると現像残が発生し易くなった。パターン形状が悪化するなどの問題が生じ、いずれの場合もレジストの性能上好ましくない。

【0017】本発明に於て、前記樹脂とPAGとからなるレジスト組成物は、溶剤に溶解させて用いる。溶剤は、一般にレジスト組成物用の溶剤として使用されているものを用いることができ、具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エ

チル、酪酸メチル、酪酸エチルなどのエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルなどのオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒などが例示され、これらは単独または2種類以上を混合して用いてもよい。

【0018】本発明においては、添加剤としてレジスト組成物に一般に添加されているもの、例えば界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリーション防止剤、低分子フェノール化合物誘導体など相溶性のある添加剤を含有させることができる。低分子フェノール化合物の具体例としては、*p*-フェニルフェノール、*p*-イソプロピルフェノール等のモノフェノール類；ビフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールA（本州化学工業社製）、ビスフェノールC（本州化学工業社製）、ビスフェノールE（本州化学工業社製）、ビスフェノールF（本州化学工業社製）、ビスフェノールAP（本州化学工業社製）、ビスフェノールM（三井石油化学工業社製）、ビスフェノールP（三井石油化学工業社製）、ビスフェノールZ（本州化学工業社製）、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロペンタン、9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン、1, 1-ビス（5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）メタン、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジルフエノール等のビスフェノール類；1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 1-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）-1-（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-1-（2-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-1-（2-ヒドロキシフェニル）メタン、2, 6-ビス（5-メチル-2-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェノール、2, 6

ービス(4-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、トリスフェノール-PA(本州化学工業社製)、トリスフェノール-TC(本州化学工業社製)等のトリスフェノール類; 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3, 3-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-3-キシレン、 α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-4-キシレン、 α , α , α' , α' -テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-キシレン、 α , α , α' , α' -テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-キシレン等のテトラキスフェノール類などが例示される。このような低分子フェノール化合物の添加量は、前記重合体の組成、分子量、分子量分布、他の添加剤の種類や量によりこととなるが、重合体100重量部に対して、上限は通常100重量部、好ましくは60重量部、下限は通常0重量部、好ましくは3重量部である。このような低分子フェノール化合物を添加すると感度、解像性、密着性等の特性を向上させることができる。

【0019】本発明の組成物において、前記式(1)で表される構成単位を有する重合体は、放射線の照射により酸発生剤から生成する酸の作用を受けて、被照射部分の溶解度が増加する。本発明の組成物は、アルカリ現像液を用いることにより、ポジ型レジストとして作用する。

【0020】本発明のレジスト組成物はアルカリ現像液として通常、アルカリ水溶液を用いるが、具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリの水溶液; エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類の水溶液; ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミンの水溶液; トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミンの水溶液; ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類の水溶液; テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウムヒドロキシドの水溶液などが挙げられる。また、必要に応じて、上記アルカリ水溶液にメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤、樹脂の溶解抑制剤などを添加する

ことができる。

【0021】本発明のレジスト組成物を溶剤に溶解させたレジスト溶液をシリコンウエハなどの基板表面に常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することによりレジスト膜を形成することができる。このときの塗布方法としては、特にスピンコーティングが賞用される。このようにして得られたレジスト膜にパターンを形成させるための露光で用いられる露光源としては遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、X線、電子線などの電子線源が挙げられる。更に、露光後に熱処理(露光後バーク)を行うと、感度の向上と安定化が図れるため好ましい。

【0022】

【実施例】以下に参考例、合成例、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0023】(合成例1) ポリ(1-メチルシクロヘキシル メタクリレート)

1-メチルシクロヘキシル メタクリレート182.3g(1.00mol)、アゾビスイソブチロニトリル8.2g(0.05mol)、ジオキサン300mlを1リットルフラスコに仕込み、窒素気流下、80℃で5時間撹拌を行った。得られた反応液を10リットルのメタノールに投入し、生じた沈澱物を濾過した。得られた固形分をジエチルエーテル400mlに溶解させ、10リットルのメタノールに投入し、生じた沈澱物を濾過した(再沈操作)。この再沈操作を2回繰り返した後、乾燥し、163.9gの重合体を得た。この重合体は、GPC分析の結果、 $M_w=8,860$ であった。

【0024】(合成例2) ポリ(1-メチルシクロペンチル メタクリレート)

1-メチルシクロヘキシル メタクリレートの代わりに1-メチルシクロペンチル メタクリレート168.2g(1.00mol)を使用した以外は、合成例1と同様の方法で153.6gの重合体を得た。この重合体は、GPC分析の結果、 $M_w=8,030$ であった。

【0025】(合成例3) 1-メチルシクロヘキシル メタクリレート/スチレン コポリマー

スチレン59.4g(0.57mol)、1-メチルシクロヘキシル メタクリレート72.9g(0.40mol)、アゾビスイソブチロニトリル8.2g(0.05mol)、ジオキサン250mlを1リットルフラスコに仕込み、窒素気流下、80℃で5時間撹拌を行った。得られた反応液を10リットルのメタノールに投入し、生じた沈澱物を濾過した。得られた固形分をジエチルエーテル300mlに溶解させ、10リットルのメタノールに投入し、生じた沈澱物を濾過した(再沈操作)。この再沈操作を2回繰り返した後、乾燥し、83.3gの重合体を得た。この重合体は、GPC分析の結果、 $M_w=6,920$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ より1-メチルシクロヘキシル メタクリレート/スチ

レンの重合比率は48/52であった。

【0026】(合成例4) 1-メチルシクロペンチル
メタクリレート/4-ヒドロキシステレン
4-ヒドロキシステレン36.6g (0.30mol)、1-メチルシクロペンチル メタクリレート20.2g (0.12mol)、アゾビスイソブチロニトリル1.0g (0.006mol)、ジオキサン100mlを500mlフラスコに仕込み、窒素気流下、80℃で15時間撹拌を行った。得られた反応液を8リットルのトルエンに投入し、生じた沈澱物を濾過した。得られた固形分をジエチルエーテル80mlに溶解させ、5リットルのn-ヘキサンに投入し、生じた沈澱物を濾過した(再沈操作)。この再沈操作を3回繰り返した後、乾燥し、34.1gの重合体を得た。この重合体は、GPC分析の結果、 $M_w=4,960$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ より1-メチルシクロペンチル メタクリレート/4-ヒドロキシステレンの重合比率は46/54であった。

【0027】(合成例5) 1-メチルシクロヘキシル
メタクリレート/メチル メタクリレート コポリマー
1-メチルシクロヘキシル メタクリレート182.3gを1-メチルシクロヘキシル メタクリレート100.2g (0.55mol)とメチル メタクリレート45.1g (0.45mol)に代えるほかは、合成例1と同様の方法により134.4gの重合体を得た。この重合体は、GPC分析の結果、 $M_w=6,550$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ より1-メチルシクロヘキシル メタクリレート/メチル メタクリレートの重合比率は51/49であった。

【0028】(合成例6) 1-メチルシクロヘキシル
メタクリレート/アダマンチル メタクリレート コポリマー
1-メチルシクロヘキシル メタクリレート45.5g (0.25mol)、アダマンチル メタクリレート55.0g (0.25mol)、アゾビスイソブチロニトリル1.7g (0.01mol)、ジオキサン100mlを1リットルフラスコに仕込み、窒素気流下、80℃で5時間撹拌を行った。得られた反応液を10リットルのn-ヘキサンに投入し、生じた沈澱物を濾過した。得られた固形分をジエチルエーテル400mlに溶解させ、7リットルのn-ヘキサンに投入し、生じた沈澱物を濾過した(再沈操作)。この再沈操作を3回繰り返した後、乾燥し、90.5gの重合体を得た。この重合体は、GPC分析の結果、 $M_w=6,890$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ より1-メチルシクロヘキシル メタクリレート/アダマンチル メタクリレートの重合比率は54/46であった。

【0029】(合成例7) 1-メチルシクロヘキシル
メタクリレート/4-ヒドロキシステレン/アダマンチル
メタクリレート コポリマー

4-ヒドロキシステレン60g (0.50mol)、1-メチルシクロヘキシル メタクリレート60.1g (0.33mol)、アダマンチル メタクリレート24.9g (0.22mol)、アゾビスイソブチロニトリル1.7g (0.01mol)、ジオキサン200mlを1リットルフラスコに仕込み、窒素気流下、80℃で15時間撹拌を行った。得られた反応液を15リットルのキシレンに投入し、生じた沈澱物を濾過した。得られた固形分をジエチルエーテル200mlに溶解させ、20リットルのn-ヘキサンに投入し、生じた沈澱物を濾過した(再沈操作)。この再沈操作を3回繰り返した後、乾燥し、83.5gの重合体を得た。この重合体は、GPC分析の結果、 $M_w=5,670$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ より1-メチルシクロヘキシル メタクリレート/4-ヒドロキシステレン/アダマンチル メタクリレートの重合比率は51/28/21であった。

【0030】(合成例8) 1-エチルシクロヘキシル
メタクリレート/4-ヒドロキシステレン コポリマー
1-メチルシクロヘキシル メタクリレートの代わりに1-エチルシクロヘキシル メタクリレート29.4g (0.15mol)とする以外は合成例4と同様の方法により34.1gの重合体を得た。この重合体は、GPC分析の結果、 $M_w=5,470$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ より1-エチルシクロヘキシルメタクリレート/4-ヒドロキシステレンの重合比率は45/55であった。

【0031】(参考例1) t-ブチル メタクリレート
/4-ヒドロキシステレン コポリマーの合成
1-メチルシクロヘキシル メタクリレートの代わりにt-ブチル メタクリレート14.2g (1.10mol)とする以外は合成例4と同様の方法により32.2gの重合体を得た。この重合体は、GPC分析の結果、 $M_w=4,810$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ よりt-ブチル メタクリレート/4-ヒドロキシステレンの重合比率は42/58であった。

【0032】(実施例1~8) 合成例1~8で得られた重合体100部、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウム トリフレート5部、フッ素系界面活性剤0.01部を乳酸エチル440部に溶解させ、0.1μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルター(ミリポア社製)で濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエハ上にスピンコートした後、90℃で90秒間のベークを行うことにより膜厚1.0μmのレジスト膜を形成した。このウエハをエキシマレーザーステッパ(NA=0.45)とテストマスクを用いて露光を行った。次いで、110℃で60秒間のベークを行った後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間の浸漬現像を行い、ポジ型パターンを得た。これらのレジスト膜の感度と、露光の適性化により得ら

れた良好なパターンを示したときの解像性を表1に示す。

【0033】
【表1】

	樹 脂 【重合比】	感 度 mJ/cm ²	解像性 μm
実 施 例	1 ｵﾘ(1-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾎﾞｷｼﾙ ｴﾀｸﾘﾚｰﾄ)	8	0.30
	2 ｵﾘ(1-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾎﾞｷｼﾙ ｴﾀｸﾘﾚｰﾄ)	10	0.30
	3 1-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾎﾞｷｼﾙ ｴﾀｸﾘﾚｰﾄ/ｽﾁﾚﾝ 【48/52】	29	0.325
	4 1-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾎﾞｷｼﾙ ｴﾀｸﾘﾚｰﾄ/4-ﾋﾄﾞﾛｷｼｽﾁﾚﾝ 【48/54】	12	0.25
	5 1-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾎﾞｷｼﾙ ｴﾀｸﾘﾚｰﾄ/ﾒﾀﾙ ｴﾀｸﾘﾚｰﾄ 【51/49】	17	0.325
	6 1-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾎﾞｷｼﾙ ｴﾀｸﾘﾚｰﾄ/ｱｸﾞﾏﾝｼﾙ ｴﾀｸﾘﾚｰﾄ 【54/46】	35	0.35
	7 1-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾎﾞｷｼﾙ ｴﾀｸﾘﾚｰﾄ/4-ﾋﾄﾞﾛｷｼｽﾁﾚﾝ/ ｱｸﾞﾏﾝｼﾙ ｴﾀｸﾘﾚｰﾄ 【51/28/21】	23	0.275
	8 1-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾎﾞｷｼﾙ ｴﾀｸﾘﾚｰﾄ/4-ﾋﾄﾞﾛｷｼｽﾁﾚﾝ 【45/55】	13	0.25

【0034】（実施例9）合成例4で得られた重合体について、光酸発生剤をジフェニルヨードニウムトリフレート5部として実施例4と同様の性能テストを行った。この結果、感度は11mJ/cm²、解像度は0.25μmであった。

【0035】（実施例10）合成例4で得られた重合体について光酸発生剤をヒドロキノン モノトシレート10部とし、露光後のベーク条件を110℃で60秒とする以外は実施例4と同様の性能テストを行った。この結果、感度は34mJ/cm²、解像度は0.35μmであった。

【0036】（実施例11）実施例4で用いたレジスト組成物に更にビスフェノールAを10部加える以外は、実施例4と同様の性能テストを行った。この結果、感度は9mJ/cm²、解像度は0.25μmであった。

【0037】（実施例12）実施例4のレジスト材料を

用いて、露光～ベークまでの時間を15分、30分、60分、120分と変化させてパターン形状を調べたが、いずれの場合も良好なパターンが得られた。

【0038】（比較例1）参考例1で得られた重合体について、実施例4と同様にレジスト溶液を調製し、実施例4と同様の性能テストを行った。この結果、感度は9mJ/cm²、解像度は0.275μmであった。このレジスト材料を用い、露光～ベークまでの時間を15分、30分、60分、120分と変化させてパターン形状を調べたが、15分後には形状が若干劣化し、更に時間を経るにつれ、劣化の度合が激しくなった。60分後のものは、もはやパターンを形成できなかった。実施例12と比較例1のデータを表2に示す。

【0039】
【表2】

露光～ベークの時間(分)	15	30	60	120
実施例12のパターン形状	良好	良好	良好	わずかに劣化
比較例1のパターン形状	若干劣化	T-TPO形状	パターン形成不能	同左

【0040】以上実施例1～11から、本発明の重合体を用いると高い感度と解像性が得られ、また実施例12や比較例1から本発明の重合体を含有するレジスト組成物は安定性に優れていることが判った。

【0041】

【発明の効果】かくして本発明によれば、感度、解像

性、安定性などのレジスト特性に優れ、波長の短い遠紫外線やKrFエキシマレーザー光を用いるリソグラフィに適したレジスト材料が得られる。本発明のレジスト組成物は、特に半導体素子の微細加工用ポジ型レジストとして好適である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.